

УДК 539.234 + 544.344.015.032.1.032.4

А.Е. БАРМИН, асс., НТУ «ХПИ», Харьков

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТОВ Fe И Fe-W

Досліджено вплив термічного впливу на структуру і властивості вакуумних конденсатів Fe і Fe-W. Представлені експериментальні результати, котрі вказують, що легування заліза вольфрамом (менше 1 ат.%) призводить до суттєвого підвищення термостабільності структури і властивостей вакуумних конденсатів.

Исследовано влияние термического воздействия на структуру и свойства вакуумных конденсатов Fe и Fe-W. Представлены экспериментальные результаты указывающие, что легирование железа вольфрамом (менее 1 ат.%) приводит к существенному повышению термостабильности структуры и свойств вакуумных конденсатов.

The influence of thermal effects on the structure and properties of vacuum condensates of Fe and Fe-W are researched. Experimental results indicates that the alloying tungsten of iron (less than 1 at.%) leads to a significant increase thermal stability of the structure and properties of vacuum condensates are resulted.

Введение. Нанокристаллические (НК) и субмикрокристаллические (СМК) материалы обладают рядом уникальных физико-механических свойств [1-2]. Одним из основных факторов, предопределяющих уникальность этих свойств, является изменение термодинамического состояния данных материалов. В общем случае термодинамическое неравновесие и соответственно повышение свободной энергии можно объяснить характерным для НК и СМК материалов обилием поверхностей раздела (межзеренные, межфазные границы) наличием неравновесных фаз и пограничных сегрегаций, остаточных напряжений и повышенной дефектностью кристаллического строения. Очевидно, что при термических и других энергетических воздействиях (радиационных, деформационных и т.д.) неизбежны рекристаллизационные, сегрегационные и гомогенизационные процессы, также явления фазовых превращений, аморфизации и кристаллизации. Все это будет оказывать влияние на эксплуатационные свойства НК и СМК материалов, что и предопределяет важность изучения их стабильности. Имеется довольно много экспериментальных фактов, свидетельствующих как о термической стабильности НК и СМК материалов, так и об активной их рекристаллизации даже при комнатных температурах [3].

Таким образом, целью исследования являлся анализ термической стабильности структуры и физико-механических свойств фольг Fe и Fe-W, полученных конденсацией в вакууме.

Методика экспериментов. Вакуумные конденсаты Fe, Fe - W толщиной ~ 30 мкм получали электронно-лучевым испарением в вакууме ~ $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па и

осаждением на неориентированные ситаловые подложки в интервале температур 250 – 550°C.

Элементный состав фольг изучали методом рентгенофлуоресцентного анализа. Структурные исследования проводили методом оптической металлографии на МИМ-7, просвечивающей электронной микроскопии на ПЭМ-100 и JEM – 2100 рентгеновской дифрактометрии на ДРОН-3 и УРС-60. Оценка механических свойств производилась измерением микротвердости на приборе ПМТ-3.

Изохронные отжиги производились при температурах 800, 900 и 1000°C в вакууме $\sim 1,3 \cdot 10^{-3}$ Па в течении 30 минут.

Результаты и их обсуждение. Ранее было показано [4], что в исходном конденсированном состоянии фольги Fe и Fe-W (менее 1 ат. % W) имеют СМК и НК однофазную структуру. При этом наблюдаемое сильное диспергирование структуры железной матрицы фольг Fe-W связывалось с образованием сегрегаций вольфрама в приграничных областях зерен, что также должно способствовать повышению термической стабильности структуры и свойств [5,6].

Такое исходное структурное состояние обуславливает и высокие прочностные свойства объектов; так, твердость вакуумных конденсатов Fe \sim в 1,5-2 раза выше уровня твердости армко-железа, а уровень твердости конденсатов Fe - W в наноструктурном состоянии приближается к твердости среднеуглеродистых сталей (4,5 – 5 ГПа).

Основные процессы, влияющие на сохранение исходных свойств НК и СМК материалов являются процессы возврата и рекристаллизации, это связано с тем, что у такого типа материалов основным вкладом в повышение прочностных свойств является зернограничное упрочнение.

На рис. 1 – 4 представлены структуры фольг Fe и Fe-W после отжигов при температурах 800, 900 и 1000°C.

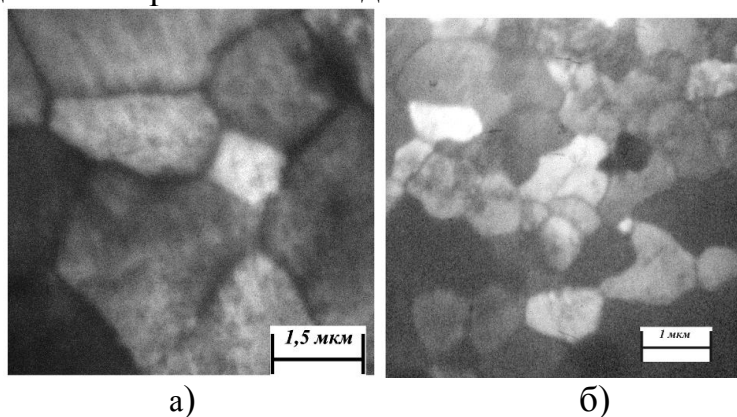


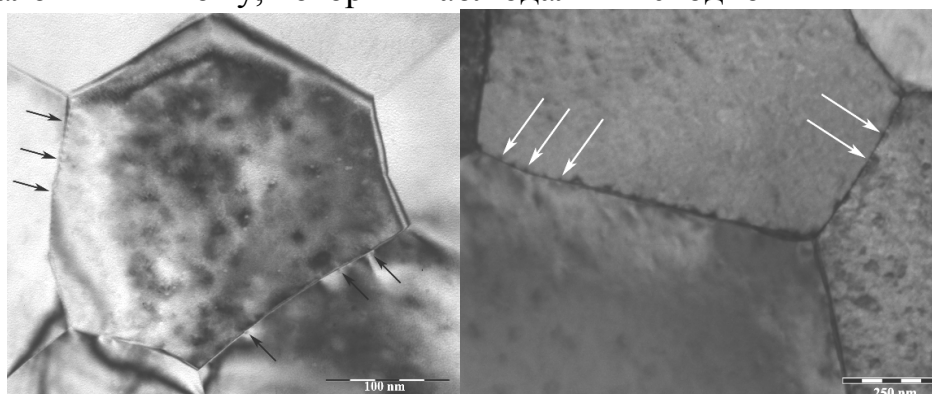
Рис. 1. Структура вакуумных конденсатов после отжига $T_{отж} = 800^\circ\text{C}$: а) Fe; б) Fe-W

Как и ожидалось, в конденсатах чистого железа начались процессы рекристаллизации уже при $T = 800^\circ\text{C}$, которые привели к увеличению среднего размера зерна от 0,34 мкм до 3,3 мкм. С повышением температуры отжига скорость роста зерен экспоненциально увеличивается и средний размер зерна фольг Fe при нагреве до $T=900^\circ\text{C}$ увеличивается в 23 раза, при $T=1000^\circ\text{C}$ - в 40 раз. Это подтверждается и рентгеноструктурным анализом (рис. 5), линии железа на рентгенограммах стали носить точечный характер.

Совершенно иная картина наблюдается при структурных исследованиях вакуумных конденсатов Fe-W. Так, при отжиге до 800°C не происходит заметных изменений размеров зерен. Достаточно отметить, что в сплавах Fe-W

металлургического происхождения при аналогичном содержании вольфрама процессы рекристаллизации происходят при температурах $\sim 650^{\circ}\text{C}$ [5]. Качественный анализ светопольных изображений при более высоком увеличении указывает на присутствие контраста в приграничных областях зерен железной матрицы, аналогичный тому, который наблюдали в исходном состоянии (рис. 2).

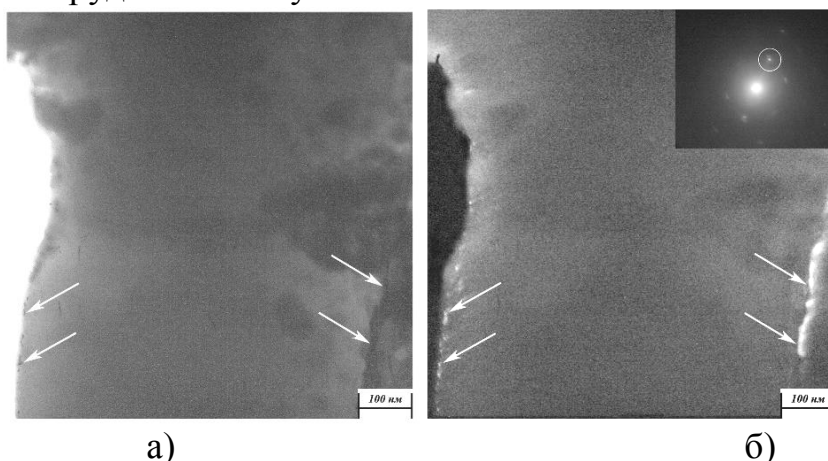
Т. к. на электронограммах и на рентгенограммах присутствуют только рефлексы железа (рис. 5), то данный контраст, по всей видимости, обусловлен сегрегациями легирующего



а) исходное состояние б) после отжига $T_{\text{отж}} = 800^{\circ}\text{C}$
Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения тонкой структуры вакуумных конденсатов Fe-W

элемента. Размер областей обогащенных легирующим элементом как в исходном состоянии так и после отжига 800°C составляет $\sim 3-5$ нм. Увеличение температуры отжига до $T = 900^{\circ}\text{C}$ приводит к росту среднего размера зерна \sim в 2 раза, что говорит о прохождении процессов рекристаллизации в конденсатах Fe-W. Дальнейший нагрев до $T = 1000^{\circ}\text{C}$ сопровождается уже увеличением среднего размера зерна \sim в 4 раза, при этом средствами электронной микроскопии обнаруживаются дифракционные рефлексы, не присущие железу (рис. 3). В то время как на рентгенограммах данные рефлексы отсутствуют (рис. 5г), что объясняется высокодисперсным состоянием второй фазы (< 10 нм). Идентификация данной фазы затруднена в силу малого количества

дифракционных рефлексов, расшифровка электронограммы дает значение межплоскостного расстояния $\sim 2,29$ Å, а согласно картотеке ASTM близкие межплоскостные расстояния $d = 2,2381$ Å и $d = 2,3685$ Å соответственно имеют W и интерметаллид Fe_2W .



а) б)
Рис. 3. Структура вакуумных конденсатов Fe-W после отжига $T = 1000^{\circ}\text{C}$: а) светлое поле; б) темное поле

Также необходимо отметить что при отжиге 1000°C в конденсатах Fe и Fe-W наблюдается разнотернистость (рис. 4), анализ отношения наибольшего размера зерна к среднему показывает, что образовавшиеся структуры содержат

потенциальные «зародыши» вторичной рекристаллизации – зерна размером более $3d_{\text{ср}}$ [6].

Такая высокая термическая стабильность зеренной структуры конденсатов Fe-W по сравнению с конденсатами Fe и сплавами Fe-W металлургического происхождения обусловлена зернограницными сегрегациями легирующего компонента, образующимися еще в

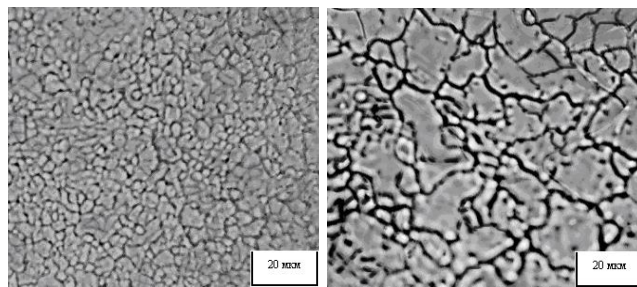
процессе конденсации, которые очевидно и стабилизируют границы зерен, препятствуя их миграции.

На рис. 6 для сравнения с вакуумными конденсатами приведены экспериментальные результаты по влиянию температуры отжига на средний размер зерна армко-железа и стали 20 с СМК структурой, полученной

соответственно интенсивной пластической деформацией (ИПД) и

термомеханической обработкой. Видно, что СМК структура вакуумных конденсатов является более термостабильной, наиболее интенсивно и при более низких температурах процессы рекристаллизации протекают в СМК армко-железе и стали 20, это обусловлено большей неравновесностью границ зерен сформировавшихся в результате интенсивной пластической деформации.

Из выше перечисленного следует, что: во-первых, на температуру начала рекристаллизации СМК структуры влияет метод получения этой структуры, во-вторых термическую стабильность вакуумных конденсатов можно существенно повысить путем легирования.



а) б)

Рис. 4. Металлографическое изображение вакуумных конденсатов Fe, Fe-W после отжига: а) Fe-W ($T_{\text{отж}} = 1000^\circ\text{C}$); б) Fe ($T_{\text{отж}} = 1000^\circ\text{C}$)

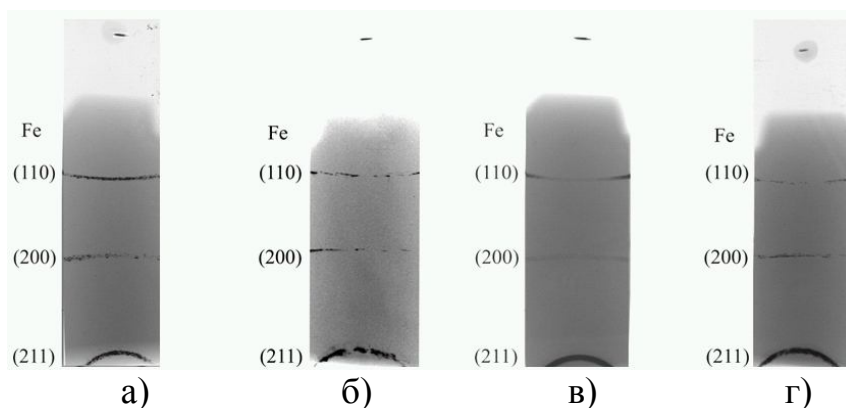


Рис. 5. Рентгенограммы вакуумных конденсатов Fe Fe-W после отжига: а) Fe ($T_{\text{отж}} = 800^\circ\text{C}$), б) Fe ($T_{\text{отж}} = 1000^\circ\text{C}$), в) Fe-W ($T_{\text{отж}} = 800^\circ\text{C}$), г) Fe-W ($T_{\text{отж}} = 1000^\circ\text{C}$)

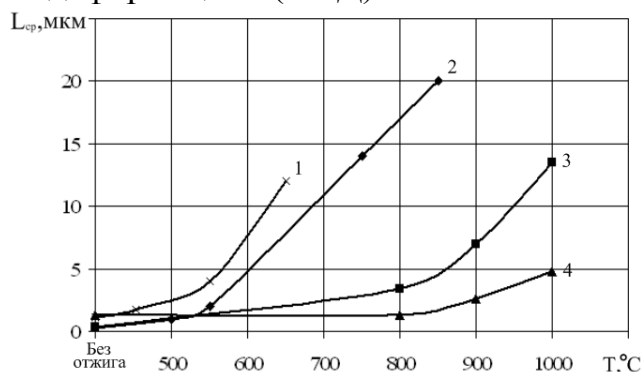


Рис. 6. Влияние температуры отжига на средний размер зерна: 1) СМК Сталь 20 [7], 2) СМК армко-железо (ИПД) [8, 9], 3) конденсат Fe, 4) конденсат Fe-W

В связи с тем, что при отжигах, проведенных в ходе данного исследования все структурные составляющие, обуславливающие тот или иной фактор упрочнения претерпевают необратимые изменения был проведен ряд механических испытаний, результаты которых представлены на рис. 7. Уменьшение микротвердости фольг Fe до уровня армко-железа уже при отжиге 800°C обусловлено полнотой прохождения процессов рекристаллизации, что подтверждается и структурными исследованиями. И увеличение температуры отжига не приводит к кардинальным изменениям механических свойств.

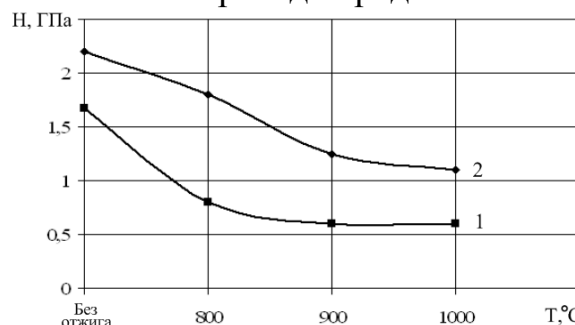


Рис. 7. Влияние температуры отжига на микротвердость вакуумных конденсатов 1) Fe, 2) Fe-W.

В случае вакуумных конденсатов Fe-W, после отжига при 800°C наблюдается снижение микротвердости ~ на 15%. Данное уменьшение механических свойств можно связать с процессами возврата (в результате происходит аннигиляция точечных дефектов, залечивание нанопор и снятие внутренних напряжений), что не противоречит результатам структурных исследований. Повышение температуры отжига вакуумных конденсатов Fe-W приводит к началу рекристаллизации, что и обуславливает снижение микротвердости. Но микротвердость вакуумных конденсатов Fe-W во всем температурном интервале отжигов остается на достаточно высоком уровне, даже после отжига при $T = 1000^{\circ}\text{C}$.

Следовательно температура рекристаллизации фольг Fe-W находится в температурном интервале 800 - 900°C, превышая температура рекристаллизации металлургического сплава Fe-W с аналогичным содержанием вольфрама (до 1 ат. %) на 200 - 250°C.

Выводы. Определена температурная область стабильности структурных параметров и прочностных свойств вакуумных конденсатов. Показано, что на термическую стабильность СМК структуры влияет метод ее получения. Обнаружено, что легирование приводит к повышению термической стабильности структуры вакуумных конденсатов железа.

Список литературы: 1. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / А.И. Гусев. — Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 203 с. 2. Носкова Н. И. Субмикрокристаллические и нанокристаллические металлы и сплавы / Н. И. Носкова, Р. Р. Мулюков. — Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 279 с. 3. Андриевский Р.А. Термическая стабильность наноматериалов / Р.А. Андриевский // Успехи химии, 2002, т.71, №10. — С. 967-981. 4. Бармин А.Е. Субмикро- и нанокристаллические вакуумные конденсаты (фольги) на основе железа / А.Е. Бармин, А.И. Ильинский, А.И. Зубков // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии, 2010, т. 8, № 3, с. 547—551. 5. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов / С.С. Горелик. — М.: Металлургия, 1967. 403с. 6. Новиков В. Ю. Вторичная рекристаллизация / В. Ю. Новиков. — М.: Металлургия, 1990. 128 с. 7. Бармин А.Е. Получение и исследование субмикрокристаллической структуры в малоуглеродистой стали / А.Е. Бармин // Сборник научных трудов, Вестник НТУ «ХПИ», 2007. В. 30. С. 48-52. 8. Дегтярев М.В. Рост зерна при отжиге армко-железа с ультрадисперсной структурой различного типа, созданной деформацией сдвигом под давлением / М.В. Дегтярев, Л.М. Воронова, Т.И. Чашухина // ФММ,

2005, т.99, №3, С. 58 - 68. 9. Воронова Л.М. Низкотемпературная рекристаллизация субмикроструктурной структуры армко-железа и стали 30Г2Р / Л.М. Воронова, М.В. Дегтярев, Т.И. Чащухина // ФММ, 2004, т.98, №1, С. 93 - 102.

Поступила в редколлегию 01.02.2012

УДК 577.4:658.382.3:628.31

А.В. ПИСАРЄВ, канд. військ. наук, доц., НЮАУ, Харків,
С.А. ТУЗІКОВ, канд.техн.наук, с.н.с., НЮАУ, Харків,
А.Ф. ЛАЗУТСЬКИЙ, канд. військ. наук, доц., НЮАУ, Харків,
В.О. ТАБУНЕНКО, канд.техн.наук, с.н.с., академія Внутрішніх Військ
МВС України, Харків

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ЗАСТОСУВАННЯ ПЛІВОК І ПОКРИТТІВ

Розглянуто фізико-хімічні основи застосування плівок і покриттів для запобігання радіоактивного забруднення, його розповсюдження на інші об'єкти та підвищення ефективності дезактивації.

Ключові слова: об'єкти, адгезив, сорбенти

Рассмотрены физико-химические основы применения пленок и покрытий для избежания радиоактивного загрязнения, его распространения на остальные объекты и повышения эффективности дезактивации

Ключевые слова: объекты, адгезив, сорбенты

The physicochemical basis for the use of films and coatings in order to avoid contamination, its spread to other objects and increase the effectiveness of decontamination

Keywords: objects, adgeziv, sorbents

Постановка проблеми: Для запобігання радіоактивного забруднення, його розповсюдження на інші об'єкти та підвищення ефективності дезактивації можна застосовувати плівки і покриття, що наносяться на поверхні різноманітних об'єктів.

На підставі роботи [1] і з урахуванням практики дезактиваційних робіт будемо у подальшому розмежовувати застосовувані композиції на плівки і покриття. Плівки наносять на поверхню об'єкта і видаляють їх після вичерпання своїх захисних властивостей, тобто мова йдеться про плівки, що видаляються. За допомогою покрить здійснюється футеровка найнебезпечніших з погляду на радіоактивну забрудненість об'єктів, зокрема підлоги. Покриття знижують радіоактивне забруднення, полегшують дезактивацію; діапазон використання плівок, що видаляються значно ширший. У зв'язку з цим у подальшому головним чином будуть розглядатися плівки, що видаляються.

У залежності від цільового призначення можна класифікувати три основні групи плівок [2], а саме: ізолюючі (їх іноді називають акумулюючими), дезактивуючі і локалізуючі (див. рис.). Така класифікація ґрунтується на відношенні плівок до радіоактивних забруднень. Ізолюючі плівки і покриття, що не видаляються сприймають радіоактивні забруднення, екранують поверхню на відміну від локалізуючих, котрі наносяться на уже забруднену поверхню. Дія